

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-111300

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-266174

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1997

(72)Inventor : MATSUO AKIRA

## (54) NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain swelling of a negative electrode, and improve binding power of mutual negative electrode active materials and the active material and a current collector by using a butadiene containing rubber binding agent on which tensile strength and rupture elongation are respectively not less than a specific value.

SOLUTION: In a rubber binding agent, tensile strength by a JIS standard test is set not less than 80 kg/cm<sup>2</sup>, and rupture elongation is set not less than 500%. Therefore, mutual negative electrode active material composed of a carbon material and the active material and a current collecting body can be strongly bound together, and as a result, a high efficiency discharge characteristic and a cycle characteristic of a negative electrode can be improved. A material on which a rate (the gel content) of an insoluble component to toluene is not less than 60 wt.%, is desirably used as the binding agent. Styren-butadiene latex on which the content of butadiene is 20 to 40 wt.% and the content of styrene is 60 to 80 wt.%, is desirably used. An adding quantity of the binding agent is desirably set to 0.3 to 4.5 wt.% to negative electrode weight except for the current collector.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-111300

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

Z

4/02

4/02

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-266174

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月30日

(72) 発明者 松尾 明

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

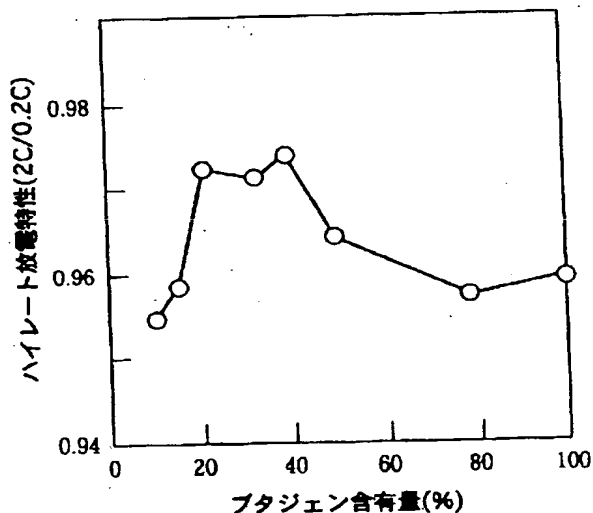
(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用負極

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池用負極において、結着剤として、非水系電解液によって膨潤せず、負極活物質同志および活物質層と集電体とを柔軟かつ強力に接着できる結着剤を提案し、この結着剤を用いることにより当該負極の高率放電特性やサイクル特性を飛躍的に向上させる。

【解決手段】 リチウム二次電池用負極の構成材料として、ブタジエン含有量が20～40重量%、スチレン含有量が60～80重量%であり、かつゲル含量が60%以上のスチレン-ブタジエンゴム系結着剤を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる粉末状炭素材料よりなる負極活物質が、結着剤により集電体に結着されてなる非水系二次電池用負極において、前記結着剤として、JIS規格試験による引張強度が $80\text{ kg/cm}^2$ 以上で、破断伸びが500%以上であるブタジエン含有のゴム系結着剤が使用されていることを特徴とする非水系二次電池用負極。

【請求項2】 前記ゴム系結着剤は、ゲル含量が60重量%以上であることを特徴とする、請求項1記載の非水系二次電池用負極。

【請求項3】 前記ゴム系結着剤は、ブタジエン含有量が20～40重量%であり、かつスチレン含有量が60～80重量%であるスチレン-ブタジエンラテックスからなることを特徴とする、請求項2記載の非水系二次電池用負極。

【請求項4】 前記ゴム系結着剤は、集電体を除く負極重量に対し0.3～4.5重量%の範囲で添加されていることを特徴とする、請求項1、2、または3記載の非水系二次電池用負極。

【請求項5】 前記炭素材料は、格子面(002)面におけるd値( $d_{002}$ )が3.40Å未満の黒鉛であることを特徴とする、請求項1ないし4記載の非水系二次電池用負極。

【請求項6】 前記黒鉛は、格子面(002)面におけるd値( $d_{002}$ )が3.36Å未満の天然黒鉛であることを特徴とする、請求項1ないし4記載の非水系二次電池用負極。

【請求項7】 前記非水系二次電池用負極は、負極と正極とをセパレータを介し重ね合わせて巻回してなる渦巻型発電体の負極として使用されていることを特徴とする、請求項1ないし6記載の非水系二次電池用負極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵、放出することができる粉末状の炭素材料を用いた非水系二次電池用負極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近の非水系二次電池には、内部短絡の原因となる樹枝状のリチウム金属が析出せず、サイクル特性に優れることから、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出することのできるコークス、黒鉛等の炭素材料が負極活物質として用いられている。

【0003】このような炭素負極においては、上記の負極活物質を集電体に結着する結着剤として、化学的安定性等の見地より、従来よりポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂が用いられている。然るに、フッ素系樹脂は、結着力が十分でなく、負極活物質同士及び負極活物質と集電体とを長期にわたって十分に密着しておくことができない。特に負極活物質として、格子面(002)

面におけるd値( $d_{002}$ )が3.40Å未満の黒鉛を用いた場合、十分な密着性が得られにくく、その中でも上記d値( $d_{002}$ )が3.36Å未満の天然黒鉛を用いた場合において密着性が劣化し易い。この理由は、天然黒鉛は、自己滑沢性、劈開性が強いからである。

【0004】したがって、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂を用いた従来の炭素負極では、サイクルの進行に伴って活物質の脱落や活物質層と集電体との密着性の劣化が生じる。活物質の脱落は、負極容量の低下と共に微小な内部短絡を招き、集電効率の低下は、高率放電特性やサイクル特性の劣化を招く。特に黒鉛や天然黒鉛を用いた場合においてこの傾向が一層顕著になるため、黒鉛等の優れたイオン吸蔵・脱着性能を十分に生かすことができない。

【0005】そこで、この種の負極に対し、粘弾性に優れたスチレンブタジエンゴムを結着剤として用いる技術が提案されている(特開平5-74461号公報)。しかし、この技術では、ブタジエン含量が40～95重量%とブタジエン含量の多いスチレンブタジエンゴムを用いているので、負極活物質層が電解液によって膨潤すると共に、ブタジエン含量が多い分、結着力に優れるスチレンの含量が少ないこともあって、長期にわたって十分な密着力を維持できないという問題がある。このため、上記技術においても、依然、電極の高率放電特性やサイクル特性を十分に向上させることができない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術にかかる問題点を解消することを目的とするものであり、負極の膨化を抑制すると共に、負極における負極活物質同士及び負極活物質と集電体との結着力を向上させ、もって当該負極を用いた電池の高率放電特性やサイクル特性を飛躍的に向上させようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる粉末状炭素材料よりなる負極活物質が、結着剤により集電体に結着されてなる非水系二次電池用負極において、前記結着剤として、JIS規格試験による引張強度が $80\text{ kg/cm}^2$ 以上で、破断伸びが500%以上であるブタジエン含有のゴム系結着剤が使用されていることを特徴とする。

【0008】引張強度が $80\text{ kg/cm}^2$ 以上で、破断伸びが500%以上であるブタジエン含有のゴム系結着剤は、十分な柔軟性と十分な結着強度を備える。したがって、このような結着剤を用いた炭素負極であると、外部衝撃等を吸収できると共に、負極活物質同士及び負極活物質と集電体とを柔軟かつ強力に結着できる。よって、活物質の脱落や密着性の低下に起因する集電効率の低下を防止でき、その結果としてサイクル特性やハイレート放電特性が顕著に向上する。

【0009】なお、上記構成における引張強度および破断伸びの値は、JIS K6301（1975年）の規格に基づいて測定した値であり、その詳細は後記する。

【0010】請求項2記載の発明は、請求項1記載の非水系二次電池用負極において、前記ゴム系結着剤のゲル含量が60重量%以上であることを特徴とする。

【0011】このようにゲル含量を規制するのは、ゲル含量と炭素負極の膨潤との間に密接な関係があり、ゲル含量が60重量%未満であると、負極活物質層の膨化に起因する集電体と負極活物質層との密着性の低下が大きくなるからである。なお、負極活物質層の膨化は非水系電解液との接触によって生じる。

【0012】請求項3記載の発明は、請求項2記載の非水系二次電池用負極において、前記ゴム系結着剤が、ブタジエン含有量が20～40重量%であり、かつスチレン含有量が60～80重量%であるスチレン-ブタジエンラテックスからなることを特徴とする。

【0013】上記特性のスチレン-ブタジエン系の結着剤であると、大きな引張強度と十分な破断伸びとが共に実現でき、かつスチレン-ブタジエンのラテックスであると、製造時における取扱いが容易であるので製造作業性にも優れる。その一方、ブタジエン含有量が20重量%未満であると、結着における柔軟性（ブタジエンが多い程柔軟になる）が不足するため、負極に応力が加わった際の応力緩和が不十分となる。よって、負極活物質と集電体との密着力が低下し易くなる。他方、ブタジエン含有量が40重量%を超えると、非水系電解液による負極の膨化が大きくなり、負極の電極内部抵抗が増大する。

【0014】また、スチレン含有量が60重量%未満では、スチレンと負極活物質とのなじみが悪いことに起因して、活物質同士の結着性が悪くなり、負極から活物質が脱落し易くなる。なお、この脱落した活物質は、セパレータを突き破って電池内で微小なショートを発生させるので、長期保存特性やサイクル特性が劣化することになる。その一方、スチレン含有量が80重量%を超えると、スチレンはブタジエンに比べて柔軟性に劣るため、結着剤の柔軟性が悪くなり、負極に応力が加わった場合における結着剤の応力緩和作用が低下する。

【0015】以上の理由により、ブタジエン含有量を20～40重量%とし、スチレン含有量を60～80重量%とする上記構成において、サイクル特性、高率放電特性および長期保存特性に一層優れた炭素負極が得られる。

【0016】請求項4記載の発明は、請求項1、2、または3記載の非水系二次電池用負極において、前記ゴム系結着剤が、集電体を除く負極重量に対し0.3～4.5重量%の範囲で添加されていることを特徴とする。

【0017】このようにゴム系結着剤の添加量を規制するのは、上記添加量の範囲において、優れたサイクル特

性が得られるからである。

【0018】請求項5記載の発明は、請求項1ないし4記載の非水系二次電池用負極において、炭素材料として、格子面（002）面におけるd値（ $d_{002}$ ）が3.40Å未満の黒鉛が用いられていることを特徴とする。

【0019】このような黒鉛は、結着し難い性質を有するので、本発明の効果が一層発揮される。

【0020】また、請求項6記載の発明は、請求項1ないし4記載の非水系二次電池用負極において、炭素材料として、格子面（002）面におけるd値（ $d_{002}$ ）が3.36Å未満の天然黒鉛が用いられていることを特徴とする。

【0021】このような天然黒鉛は、自己滑沢性や劈開性が強いので、一層結着し難い性質を有する。よって、本発明の効果が一層顕著に発揮される。

【0022】また、請求項7記載の発明は、請求項1ないし6記載の非水系二次電池用負極において、前記非水系二次電池用負極が、負極と正極とをセパレータを介し重ね合わせて巻回してなる渦巻型発電体の負極として使用されていることを特徴とする。

【0023】渦巻型発電体においては、巻回時に大きな応力が作用するため、負極活物質と集電体との密着性が阻害され易い。したがって、このような渦巻型発電体を使用される負極において、本発明の効果が一層顕著に発揮される。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の非水系二次電池用負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる粉末状の炭素材料から成る負極活物質と、集電体と、負極活物質同士および負極活物質を前記集電体に結着するためのゴム系結着剤とを有し構成されている。

【0025】このような本発明にかかる負極の炭素材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することのできる黒鉛質炭素材料（人造黒鉛や天然黒鉛）や部分的に黒鉛構造をもつ炭素質材料の何れをも使用できる。また、本発明にかかる負極には、正極活物質としての炭素材料の他に、アセチレンブラックやカーボンブラックなどの炭素粉末を導電剤として添加することもでき、更には例えばカルボキシメチルセルロースやポリビニルピロリドンなどを結着補助剤として添加することもできる。

【0026】また、上記集電体としては、その材質が導電性を有するものであれば特に限定されるものではなく、例えば銅箔、アルミニウム箔などの材料が使用できる。

【0027】本発明にかかる負極の主要構成要素であるゴム系結着剤としては、例えばスチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ビニルピリジンブタジエンゴムが例示でき、これらのゴム系結着剤は、少なくともJIS規格試験による引張強度が80kg/cm<sup>2</sup>以上で、破断伸びが500%以上のブタジエン含

有のものでなければならない。このような力学的特性を有するゴム系の結着剤であると、炭素材料からなる負極活物質相互を強力に結着できると共に、負極活物質を集電体に強力に結着でき、その結果として負極の高率放電特性やサイクル特性を飛躍的に向上させることができる。

【0028】ここで、上記における引張強度および破断伸びの値は、JIS K6301 (1975年)の規格に基づいて測定した値である。具体的には次のようにして測定した値である。すなわち、まず、乾燥後の膜厚が0.3mmとなるようにゴム系結着剤（水系ディスページョンタイプ）をテフロンシャーレに注ぎ、常温常圧で6日間乾燥し、更に形成した膜をシャーレより剥がし裏返して1日間乾燥し、結着剤よりなる膜を作製する。この膜をJIS K6301 (1975年)に記載のダンベル状2号形の形状に打ち抜き、ダンベル状試験片となす。この試験片を引張速度50cm/minで引っ張って、切断に至る最大応力（引張強度）および切断時の伸び率（破断伸び）を測定する。

【0029】上記ゴム系結着剤は、通常、接着剤を溶媒に溶かした状態、或いは乳化剤によりコロイド状に水中に分散した乳濁液（ラテックス）として使用し、このうちラテックスタイプのものが製造作業性の面から好適である。

【0030】更に、本発明にかかるゴム系結着剤としては、上記した物理的特性を有し、かつトルエンに対する不溶成分の割合（ゲル含量）が60重量%以上のものを使用するのが好ましい。なぜなら、トルエンに対する不溶成分の割合であるゲル含量は、分子量が大きい成分の割合を示す指標であり、ゲル含量が多いものほど分子量の大きい成分が多い。そして、分子量の大きい成分は、分子量の小さい成分に比較して、非水系電解液中で膨潤しにくいので、非水系電解液中においても活物質相互および活物質と集電体とを強力に結着できる。よって、活物質層と集電体との密着性等が長期にわたって好適に維持され、その結果としてハイレート放電特性やサイクル特性に優れた炭素負極が得られる。本発明者は、このことを図3に示す実験結果により確認した。

【0031】すなわち、実験条件等の詳細は後記するが、図3においてゲル含量の増加と伴にハイレート放電特性が向上し、特に60%以上において優れたハイレート放電特性が得られた。

【0032】更に、上記ゴム系結着剤としては、好ましくはブタジエンの含有量が20~40重量%であり、かつスチレン含有量が60~80重量%であるスチレン-ブタジエンラテックスを使用する。ラテックスタイプであると使用し易く、製造作業性がよいと共に、ブタジエンおよびスチレンの含有量が上記割合であると、スチレンの強力な接着性とブタジエンの柔軟な接着性がバランスした好適な結着特性が得られる。よって、炭素材料か

らなる負極活物質用の結着剤として好適であり、特に結着し難い天然黒鉛用の結着剤として有効である。

【0033】より詳細には、後記図4、図5に示すように、ブタジエン含有量が20~40重量%であると、サイクル特性およびハイレート放電特性が顕著に改善され、スチレン含有量が60~80重量%であると、後記図6示すように、サイクル放電特性が顕著に改善される。なお、スチレン含有量とハイレート放電特性の関係については図示していないが、図4、図5の結果からして、スチレン含有量とハイレート放電特性の関係も図6と同様なパターンであると考えられる。

【0034】更に、このようなゴム系結着剤の添加量としては、集電体を除く負極重量に対し、好ましくは0.1~5.0重量%とし、より好ましくは0.3~4.5重量%とするのがよい。後記図7に示すように、ゴム系結着剤の添加量が0.1~5.0重量%であると、500サイクル後においても初期容量の54%以上が確保でき、更に添加量が0.3~4.5重量%であると、初期容量の70%以上という高い放電容量が確保できるからである。ここで、集電体を除く負極重量とは、活物質本体に結着剤、結着補助剤、またはその他の添加成分を含めた総量（集電体を除く）を意味している。

【0035】なお、ゴム系結着剤の添加量が0.1重量%未満において、サイクル特性が悪いのは、結着力が不足する結果、負極から活物質が脱落し、微小なショートが発生させるためと考えられる。このような原因による微小なショートは、直ちに電池寿命を左右するものではないが、電池の長期保存特性や長期サイクル特性を劣化させる原因となる。他方、添加量が5.0重量%を超えた場合において顕著にサイクル特性が悪くなるのは、電極の内部抵抗が増大するためと考えられる。

【0036】更に、本発明にかかるゴム系結着剤は、格子面(002)面における面間隔 $d_{002}$ が3.40Å未満の黒鉛との組み合わせにおいて顕著な効果が得られ、特に3.36Å未満の天然黒鉛との組み合わせにおいて一層顕著な効果が得られる（後記の表1参照）。この理由は、黒鉛は自己滑沢性や劈開性を有するため、コークスに比べ、結着力が作用し難いためであり、なかんずく天然黒鉛は強い自己滑沢性や劈開性を有するからである。

【0037】これに対し、本発明にかかるゴム系結着剤であると、柔軟かつ強力な結着性でもってこのような黒鉛または天然黒鉛を結着するので、活物質の脱落や集電効率の低下が防止され、その結果としてサイクル特性やハイレート放電特性が顕著に向上する。

【0038】更にまた、本発明にかかるゴム系結着剤を使用したリチウムイオン二次電池用負極は、負極と正極とをセパレータを介し重ね合わせて巻回してなる渦巻型発電体を構成する負極として使用した場合において、一層顕著な作用効果を奏する。この使用形態において顕著

な作用効果を奏する理由は、渦巻型であると、発電体を作製する際に電極に対し大きな応力が作用すると共に、電池缶内に収容された後も、集電体から負極活物質層が剥がれる方向の応力が常に作用している。したがって、活物質の脱落や集電不良が生じ易い。

【0039】これに対し、本発明にかかるゴム系結着剤で強力に結着された負極活物質であると、結着剤に弾力性があり、かつこれらの応力に抗して結着を維持し得るだけの強力な結着力で活物質相互および集電体との結着が図られているので、長期サイクルによっても、集電効率の低下等が抑制されることになる。

【0040】

【実施例】以下では、上記した本発明の内容を実験に基づいてより具体的に説明する。

【0041】（各種負極の作製）先ず、負極活物質としての炭素材料として、粒子径が $1\sim 30\mu\text{m}$ の人造黒鉛（ $d_{002}=3.36\text{\AA}\sim 3.40\text{\AA}$ ）を用意した。また、ゴム系結着剤として、スチレン含有量やブタジエン含有量の異なる各種のスチレン-ブタジエンラテックスを用意した。そして、その各々を用いて下記製法に従って炭素負極を作製した。

【0042】炭素負極の製法

炭素材料粉末を98重量部と、ゴム系結着剤（スチレン-ブタジエンラテックス）を乾燥重量として1重量部と、スラリー安定剤としてのカルボキシメチルセルロースを1重量部とを、適量の水を加えて混練し負極活物質スラリーを調製し、このスラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で3時間減圧乾燥し、負極となした。このようにして作製した炭素負極を用いて、以下の実験を行った。

【0043】〔実験1〕実験1では、ゴム系結着剤の引張強度（ $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ）および破断伸び率（%）と負極活物質の剥離強度（ $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ）との関係を調べた。実験方法としては、予め各種のゴム系結着剤に対し前記したJIS規格試験に従い結着剤自体の引張強度および破断伸び率（%）を測定し、この結果に基づいて異なる引張強度および破断伸び率（%）を与えるゴム系結着剤（6種類）を選定し、これらの結着剤を用い、かつ炭素材料として天然黒鉛を用いて、上記製法に従って負極を作製した。そして、下記方法により負極に対する剥離強度試験を実施した。

【0044】負極に対する剥離強度試験

負極の表面（活物質層）に粘着テープを張り付け、そのテープの端をバネ秤に取付けて引張力を作用させ、粘着テープが負極表面から剥がれるときの引張荷重を測定した。なお、粘着テープは、十分な接着力をするものを使用した。よって、負極表面からの粘着テープの剥がれは、集電体から活物質層が剥がれることを意味する。

【0045】測定結果を結着剤自体の引張強度および破断伸びとの関係で図1、図2に示す。図1において、結

着剤自体の引張強度が $70\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上の結着剤を使用した負極において、剥離強度が顕著に大きくなることが認められ、 $80\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上であれば十分な剥離強度（ $2.7\text{Kg}/\text{cm}^2$ ）が得られ、 $100\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上で最も強力な剥離強度が得られることが判った。

【0046】また、図2から、結着剤自体の破断伸び率が大きくなると、剥離強度が大きくなる傾向が認められると共に、破断伸び率が500%以上において、極めて大きい剥離強度が得られた。このことから、破断伸び率が500%以上の結着剤を使用するのが好ましいことが判る。

【0047】図1、図2の結果より、引張強度が $80\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上で、破断伸び率が500%以上を与えるゴム系結着剤を用いることにより、天然黒鉛からなる活物質層の剥離強度を顕著に改善できることが実証された。

【0048】〔実験2〕実験2では、ゲル含量の異なるスチレンブタジエンラテックス（スチレン含有量70%、ブタジエン含有量30%）を6種類用意し、これらを用いて天然黒鉛負極を作製し、これらの負極を公知の正極と組み合わせて下記構造のリチウム二次電池となし、この電池を用いてゲル含量の違いが電池のハイレート放電放電特性に及ぼす影響を調べた。

【0049】電池構造

先ず、図8を参照しながら、実験2で使用したリチウム二次電池の全体構造を説明する。図8は、電池の断面模式図であり、1は $\text{LiCoO}_2$ から成る公知の正極である。2はゲル含量の異なるスチレンブタジエンラテックスを結着剤として用い、上記製法に従って作製した天然黒鉛負極である。更に、3は正負電極を離間するセパレータ、4は正極リード、5は負極リード、6は正極外部端子、7は電池缶、8は封口板、9は絶縁バックリングである。

【0050】正極1及び負極2は、セパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で、電池缶7内に収容され、電池缶7内には非水系電解液が注液されている。正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に接続され、負極2は負極リード5を介して負極外部端子を兼ねる電池缶7に接続された構造をしている。

【0051】次に各構成要素を説明する。正極1は次のようにして作製した。 $800^\circ\text{C}$ で熱処理したリチウム含有二酸化コバルト $\text{LiCoO}_2$ を正極材料とし、この正極材料 $\text{LiCoO}_2$ と、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、85:10:5の重量比で混合し、この混合物をアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、 $150^\circ\text{C}$ で熱処理して正極となした。

【0052】非水系電解液としては、エチレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンとを体積比1:1で

混合し、これにヘキサフルオロリン酸リチウムLiPF<sub>6</sub>を1MOL/Lの割合で溶解して用いた。

【0053】セパレータ3としては、厚さ30μmのリチウムイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜（ヘキストセラニーズ社製セルカード）を用いた。

#### 【0054】ハイレート放電特性試験法

1. 25A(1C)の電流値で4.1Vまで充電(20mAカットオフ充電)した後、0.25A(0.2C)の電流値で電池電圧が2.75Vとなるまで放電したときの放電容量C<sub>1</sub>と、2.5A(2C)の電流値で電池電圧が2.75Vとなるまで放電したときの放電容量C<sub>2</sub>を測定した。そして、C<sub>1</sub>に対するC<sub>2</sub>の比を求め、この値(C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>)をハイレート放電特性値とした。

【0055】(実験結果)実験2の結果を図3に示した。図3から明らかなように、ゲル含量が50%を超えると、ハイレート放電特性の改善程度が大きくなり、60%以上において、0.966以上の高いハイレート放電特性値が得られた。この結果により、ゴム系結着剤のゲル含量(%)を60%以上とすると、高いハイレート放電特性が得られることが実証された。

【0056】なお、前述したように、ゲル含量が少ないゴム系結着剤は、ゲル含量の多い結着剤に比べ低分子量成分の割合が大きい。よって、ゲル含量の少ないゴム系結着剤を用いた負極では、非水系電解液により活物質層が膨潤し、負極活物質相互および負極活物質層と集電体との密着性が悪くなる。そして、その結果として集電効率が低下し、ハイレート放電特性が悪くなるものと考えられる。

【0057】〔実験3〕実験3では、スチレンブタジエンラテックスにおけるブタジエン含有量とサイクル特性、ハイレート放電特性の関係、およびスチレン含有量とサイクル特性の関係を調べた。実験方法としては、ブタジエン含有量またはスチレン含有量の異なる各種のスチレンブタジエンラテックスを用いて負極を作製すると共に、これらの負極を用いて電池を構成し、この電池を用いて下記条件のサイクル特性試験および実験2と同様条件のハイレート放電特性試験を行った。

#### 【0058】サイクル特性試験法

電池電圧4.1Vに達するまで1.25Aで充電し、更に電池電圧4.1Vを保持したままで充電電流値を徐々に20mAまで減じる方法で充電した後、電池電圧が2.75Vに達するまで1.25Aの電流値で放電するサイクルを、25℃で500回繰り返すという条件でサイクル特性試験を行った。この充放電サイクルにおける初回放電容量に対する500サイクル後の放電容量の比率をサイクル特性値とした。

【0059】(実験結果)図4にブタジエン含有量とサイクル特性の関係を示し、図5にブタジエン含有量とハイレート放電特性の関係を示した。図4および図5において、ブタジエン含有量が20%~50%の範囲におい

てサイクル特性、ハイレート放電特性とも向上し、特に20%~40%において優れたサイクル特性、ハイレート放電特性が得られた。

【0060】他方、図6にスチレン含有量とサイクル特性の関係を示した。図6において、スチレン含有量が50%~80%でサイクル特性が向上するのが認められ、特に60%~80%の範囲で優れたサイクル特性が得られた。

【0061】この実験結果により、ブタジエン含有量を20%~50%とし、かつスチレン含有量を50%~80%とするのが好ましく、より好ましくはブタジエン含有量を20%~40%とし、かつスチレン含有量を40%~80%とするのがよいことが実証された。

【0062】〔実験4〕実験4では、実験1~3の結果を踏まえ、スチレン含有量70%、ブタジエン含有量30%、ゲル含量90%のスチレンブタジエンラテックスを用い、この結着剤(固形分の重量)の添加量を0.01重量%~5.2重量%の範囲で変化させて作製した負極を用いて、結着剤添加量とサイクル特性の関係を調べた。なお、負極および電池の作製条件、サイクル特性の測定方法については、上記実験1~3と同様である。また、添加量は、集電体を除く負極重量に対する重量%で表示した。

【0063】(実験結果)図7に結着剤添加量とサイクル特性の関係を示した。図7より明らかなごとく、結着剤添加量が0.3重量%~4.5重量%の範囲において、サイクル特性の向上効果が大きかった。この結果より、結着剤添加量を0.3重量%~4.5重量%の範囲とするのが好ましいことが実証された。

【0064】〔実験5〕実験5では、負極活物質(炭素材料)として粒子径が1~30μmの天然黒鉛、人造黒鉛、コークスを用意した。そして、結着剤としてスチレンブタジエンラテックス(スチレン含有量70%、ブタジエン含有量30%、ゲル含量90%)を用い、この結着剤を集電体を除く負極重量に対し固形分として1%重量添加して、各種の炭素負極を作製した。これらの炭素負極について、実験1と同様な手法で、炭素材料の種類の違いが負極の剥離強度に及ぼす影響を調べた。

【0065】なお、各炭素材料の格子面(002)面におけるd値(d<sub>002</sub>)は、天然黒鉛が3.36Å未満、人造黒鉛は、3.36Å~3.40Å、コークスは、3.40Å~3.60Åであり、負極の作製方法は、前記製法に従った。

【0066】他方、比較対象として上記の各種炭素材料を用いると共に、上記スチレン-ブタジエンラテックスに代えて、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を5重量%用いて炭素負極を作製した。そして、この炭素負極についても同様な剥離試験を行った。なお、ポリフッ化ビニリデンは、N-メチル-2-ピロリドンに溶解して用

【0067】(実験結果)表1に実験結果を示した表1より明らかなごとく、スチレンブタジエン系結着剤を用いた本発明例では、天然黒鉛、人造黒鉛、コークスとも、ポリフッ化ビニリデンを用いた比較例に比べ大幅に剥離強度が向上した。そして、特に天然黒鉛を用いた負極においては、顕著に剥離強度が向上(PDdFに対し2792%の向上)した。この結果により、本発明の優れた作用効果が確認された。

【0068】

【表1】

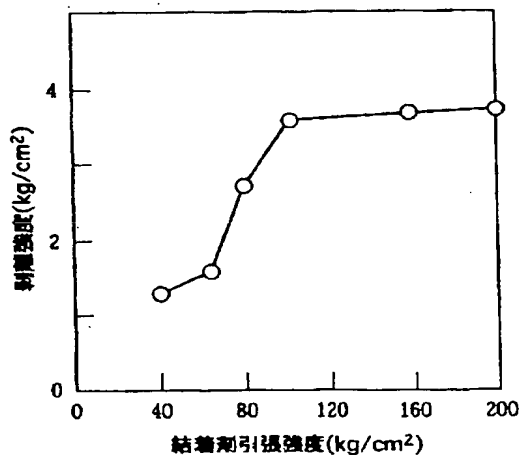
	剥離強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	
	比較例 (PVdF 5%)	本発明例 (SBR 1%)
天然黒鉛	0.13	3.63 (2792)
人造黒鉛	0.87	4.37 (502)
コークス	1.15	4.51 (392)

( ) は比較例に対する改善率%。

【0069】

【発明の効果】前述の如く、リチウム二次電池用負極に使用される活物質としての炭素材料は、自己滑沢性を有するので結着剤が作用し難く、特に天然黒鉛はリチウムイオンが挿入脱離するのに好都合な層間構造を有する反面、自己滑沢性や劈開性が強いので、結着力不足に起因

【図1】



する集電効率の低下が生じやすい。

【0070】このため、従来の天然黒鉛負極では、天然黒鉛の持つ優れたイオン挿入脱離性を十分に活用できていなかったが、本発明によると、長期サイクルによっても活物質の脱落や集電効率の低下を抑制できるので、炭素材料の持つ発電能力、なかんずく天然黒鉛の持つ優れた発電能力を十分に引き出し得る。

【0071】即ち、本発明は、ハイレート放電特性およびサイクル特性に格段に優れたリチウム二次電池用負極が提供できるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】ゴム系結着剤自体の引張強度と負極剥離強度との関係を示すグラフである。

【図2】ゴム系結着剤自体の破断伸び率と負極剥離強度との関係を示すグラフである。

【図3】ゴム系結着剤のゲル含量とハイレート放電放電特性との関係を示すグラフである。

【図4】ゴム系結着剤のブタジエン含有量とサイクル特性との関係を示すグラフである。

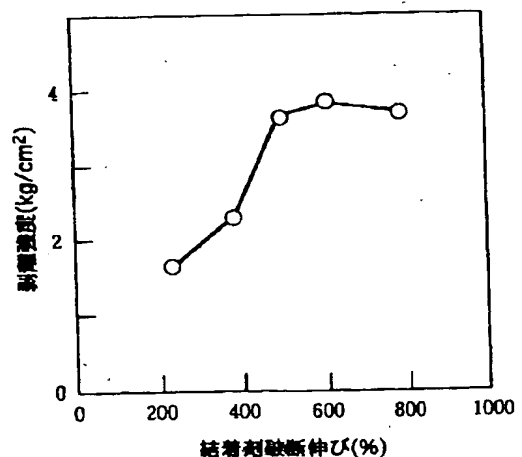
20 【図5】ゴム系結着剤のブタジエン含有量とハイレート放電特性との関係を示すグラフである。

【図6】ゴム系結着剤のスチレン含有量とサイクル特性との関係を示すグラフである。

【図7】ゴム系結着剤の添加量とサイクル特性との関係を示すグラフである。

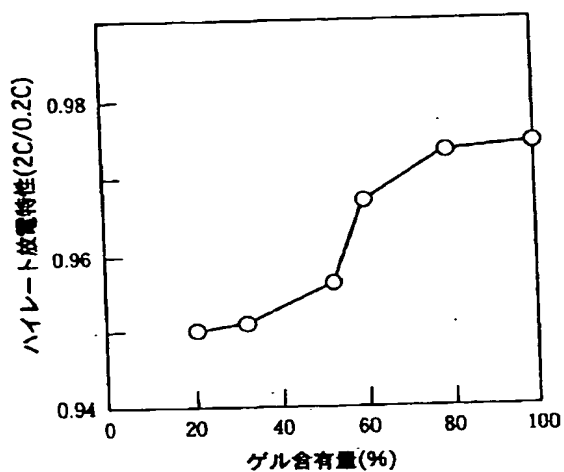
【図8】サイクル特性試験、ハイレート放電特性試験に用いた試験用リチウム二次電池の断面模式図である。

【図2】

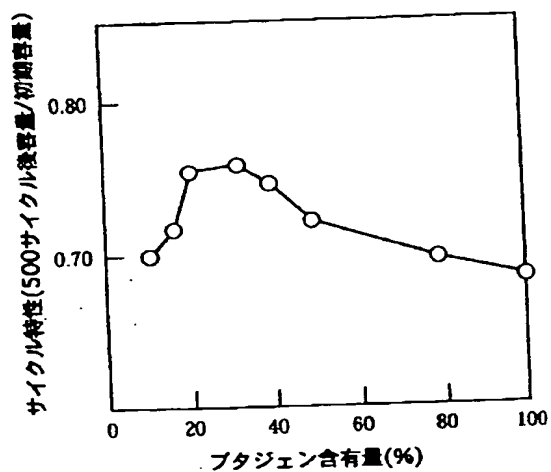




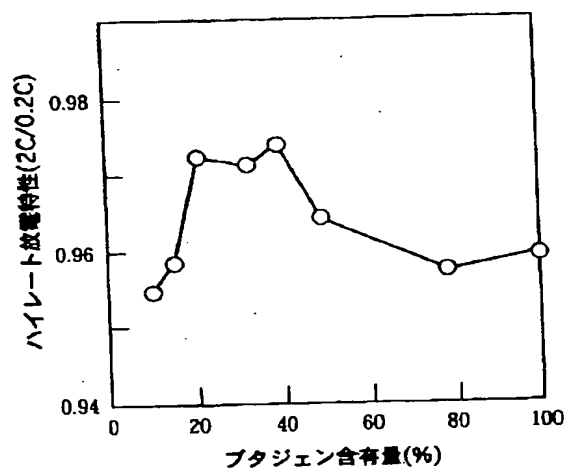
【図3】



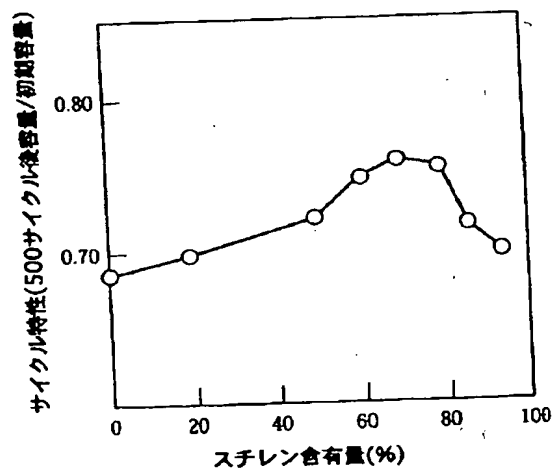
【図4】



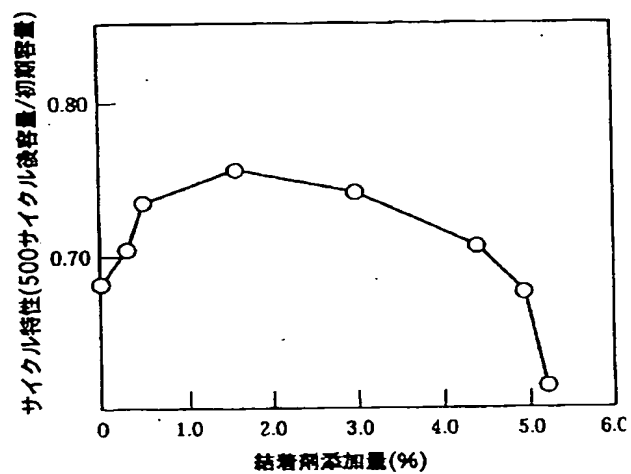
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

